

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИНКОВЫХ  
КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ**

А.А. Прокопенко, Ю.В. Аксенова

Научный руководитель: профессор, д.физ.-мат. н. Р.Т. Кузнецова  
Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050  
E-mail: alexpr898@gmail.com

**RESEARCHING OF PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF ZINC  
DIPYRROMETHENE COMPLEXES**

A.A. Prokopenko, Iu.V. Aksenova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.T. Kuznetsova  
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050  
E-mail: alexpr898@gmail.com

***Annotation.** Study of complexes of dipyrromethene with different structure is one of the most successfully developing areas of modern chemistry. The demand for using a variety of optical devices in modern technology makes it necessary to explore the photonics of new organic luminophores (coordination complexes of dipyrromethene with p- and d-elements) depending on their structure, intermolecular interactions, temperature, etc. In this work was researched dipyrromethene compounds, which can form stable complexes with ions of d-elements. The main advantage complexes of Zn(II) with dipyrromethens is easy to "self-assembly" in the "soft" conditions on complexing ions in solutions and in biological systems, as well as high sensitivity spectral-luminescence characteristics to changes in the structure of the chromophore and the nature of the solvent. Systematic observation of photochemical and photophysical properties and establishment of their connection with structural features of the complexes are required for successful usage of dipyrromethene complexes and creation of various hi-tech optical devices which are based on them. Therefore, the purpose of the work is to study the spectral-luminescent, sensory properties of different complexes of dipyrromethenes with zinc, the optimal combination of which will indicate the direction of the most effective use of these dyes. In the study of a number of complexes of dipyrromethens found that the introduction of various substituents in the dye structure significantly affects on photonics of luminophores. For dipyrromethene complexes with zinc we obtained characteristics of the spectra of long-lived emission of frozen ethanol solutions. It was incorporated in solid samples based on methylcellulose, in order to decrease diffusion and nonradiative processes by the room temperature. The results obtained in this work can be used as the basis for the design of optical sensors for oxygen.*

Фотоника новых органических люминофоров – координационных комплексов цинка и бора с дипиррометенами одно из самых актуальных направлений в наши дни. Это обусловлено возможностью использования этих соединений в качестве флуоресцентных маркеров, оптических сенсоров на кислород и температуру, сред для OLED, солнечных ячеек, лазерных сред. Наиболее изученные представители данного семейства это борфторидные комплексы дипиррометенов (BODIPY). В зависимости от

структуры лиганда и растворителя они обладают нужными для флуорофоров характеристиками (высокий квантовый выход флуоресценции, высокая стабильность при облучении), либо высоким выходом Т-состояний. В сравнении с BODIPY, преимуществом комплексов *d*-металлов с дипиррометенами, в частности, комплексов Zn(II), является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей как в растворах, так и в биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры хромофора и свойств среды, что делает их весьма перспективными люминесцентными зондами [1]. В настоящее время на фоне активных синтетических работ по созданию комплексов наблюдается недостаток исследований в области фотоники этих соединений. Изучение связи фотохимических и фотофизических свойств комплексов дипиррометенов со структурой лиганда и типом комплексообразователя, позволит выявить наиболее перспективные комплексы для их успешного практического применения в конкретных современных оптических устройствах. В связи с этим целью данной работы является систематическое сравнительное изучение фотоники и стабильности комплексов дипиррометенов с цинком в зависимости от растворителя, его фазового состояния и параметров возбуждающего излучения.

Объектами данного исследования являлись координационные соединения цинка (II) с дипиррометеновыми лигандами различного строения (рис. 1). Синтез данных комплексов проведен в Институте химии растворов РАН с соблюдением контроля чистоты соединений методами тонкослойной хроматографии, ИК спектроскопии [2].

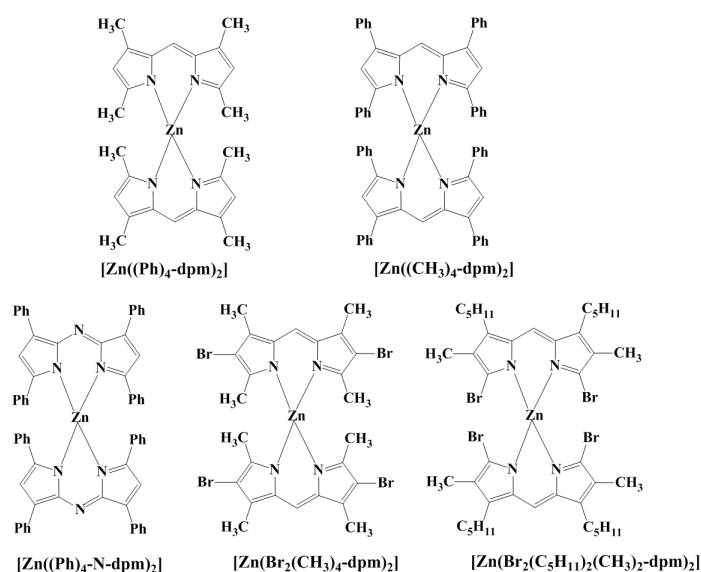


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений

Спектрально-люминесцентные характеристики измерены на спектрометре CM2203 (SOLAR, Беларусь). Интенсивность фосфоресценции, квантовые выходы и время жизни регистрировались при 77 К в этаноле с помощью спектрометра Cary Eclipse (Varian) и криостата Cryostat DN (Oxford Instruments). Изучение взаимодействия с кислородом проводилось с помощью экспериментальной установки на основе спектрометра CM2203 (SOLAR, Беларусь), дополненного устройством приготовления газовой смеси с программным управлением (УПГС) с возможностью создания атмосферы

кислорода, аргона и их смеси. Оборудование для изучения сенсорных характеристик подробно описано в [3].

Сравнительное изучение дипиррометеновых комплексов показывает, что спектрально-люминесцентные свойства изученных соединений определяются как структурой лигандов, так и комплексообразователем. Двукратное увеличение числа хромофорных лигандов в дипиррометеновых комплексах цинка (II) приводит к увеличению коэффициентов экстинкции по сравнению с BODIPY, содержащих один  $\text{dpm}$ -лиганд. При замене комплексообразователя – бора на цинк – происходит повышение неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции. Эффективность интеркомбинационной конверсии в дипиррометенах цинка(II) по сравнению с соответствующим комплексом BODIPY увеличивается, в результате чего в замороженных растворах появляется фосфоресценция. Введение тяжелых атомов брома в структуру комплекса приводит к незначительному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции комплексов. Галогенирование лигандов еще более увеличивает выход Т-состояний и увеличивает интенсивность и длительность фосфоресценции, которая в таких соединениях взаимодействует с молекулярным кислородом, находящемся в окружении триплетно-возбужденной молекулы, приводя к тушению фосфоресценции комплексов. Это явление может быть использовано для создания на твердотельных образцах, окрашенных комплексами дипирринов цинка, сенсорных сред на определение кислорода в газовой смеси. Для использования новых комплексов дипиррометенов с цинком в качестве фосфоресцирующих маркеров, сенсорных сред для определения концентрации  $\text{O}_2$  в газовых смесях, а также фотосенсибилизаторов синглетного кислорода необходимо исследовать стабильность красителей в основном ( $S_0$ ) и возбужденных ( $S_1^{\text{fl}}$  и  $S_1^{\text{Ф-}}$ ) состояниях в протонодонорных и электроноакцепторных средах. В связи с этим были определены значения  $-\lg[\text{HC1}]$ , при котором комплексы распадаются на 50% с выходом комплексообразователя и образованием протонированного лиганда, как показано в [4] для BODIPY-производных. Установлено, что комплексы с цинком менее стабильны по сравнению с дифторборатами как в основном, так и в возбужденных состояниях по сравнению с BODIPY для аналогичных лигандов [4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудина Н.А., Березин М.Б., Антина Е.В. и др. // Химия гетероциклических соединений. – 2013. – № 12. – С. 1878–1886.
2. Berezin M.B., Antina E. V., Vyugin A. I., Semeikin A.S., Yutanova S. L. Synthesis and properties of (1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)- (1,2,3,7,8- pentamethyldipyrrolylmethen-9-yl)methane and bis(1,2,3,7,9- P pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)trifluoromethylmethane dihydrobromides // High Energy Chemistry. – 2015. – Vol. 49. – P. 16–23.
3. Ermolina E.G., Kuznetsova R.T., Solodova T.A., Tel'minov E.N., Kopylova T.N., Mayer G.V., Semenishyn N.N., Rusakova N.V., Korovin Yu.V. Photophysics and oxygen sensing properties of tetraphenylporphyrin lanthanide complexes // Dyes and Pigments. –2013. –V. 97. – P. 209–214.
4. Аксенова Ю.В. Устойчивость ряда борфтордипирринов в протонодонорных растворителях в основном и электронно-возбужденных состояниях // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. №2. – С. 222–228.